#### 明細書

#### 電界発光素子

## 技術分野

[0001] 本発明は新規な電荷注入型の電界発光素子に関するものである。

更に詳しくは、発光層として燐光材料を用いる以外に、内部量子効率を髙めて発 光効率を改善することが期待できる新規な電荷注入型の電界発光素子に関する。

また色純度の良好な、特にフルカラーディスプレイ用の青色に適した電界発光素子に関する。

### 背景技術

[0002] 従来、薄膜型の電界発光素子としては、発光層に無機化合物を用いる無機電界発 光素子が主流であった。

無機電界発光素子は、無機化合物を絶縁層で挟み、交流電圧を印加して駆動させる方式を採っており、高電界で加速された高速の電子が衝突して発光中心を励起する真性な電界発光素子である。無機電界発光素子はその耐久性の高さから、カーオーディオやFA(Factory Automation)機器のディスプレイ等で実用化されている。

- [0003] しかしながら、従来の無機電界発光素子では、その駆動に交流電源と200Vもの高電圧が必要で、フルカラー化も困難であり、また輝度も不十分である等の問題点を有している。
- [0004] 一方、1987年にイーストマン・コダック(Eastman Kodak)社のタン氏(C.W.Tang)らは、陽極と陰極との間に有機薄膜を積層した有機電界発光素子を発表し、低電圧駆動で高輝度の発光を実現した(非特許文献1参照)。
- [0005] 非特許文献1:C.W.Tang 他,「Applied Physics Letters」,1987, 第51巻, p.913
- [0006] この素子は電荷注入型とも称され、その発光機構は、陽極から注入される正孔(ホール)と陰極から注入される電子が再結合して励起状態の分子(以下、励起子という)を形成し、その励起子が基底状態にもどる際にエネルギーを放出し発光するものと言われている。
- [0007] このタン氏(C.W.Tang)らの発表以来、有機電界発光素子について、RGBの三原

色の発光、輝度向上、安定性、積層構造、作製方法等の研究が盛んに行われている。現在では、携帯電話やカーオーディオ用のディスプレイとして一部実用化が始まっており、液晶ディスプレイに代わる次世代のフラット・ディスプレイとして有望視されている。

- [0008] ところで、有機電界発光素子においてみられる発光は、上記したように励起子が基 底状態にもどる際の発光現象である。そして、有機化合物が形成する励起子の種類 としては、一重項励起状態と三重項励起状態がある。また、理論的(統計的)に、有 機電界発光素子における一重項励起状態と三重項励起状態の励起子の生成比は、 1:3であることが分かっている。
- [0009] 更に有機化合物の基底状態は、通常、一重項基底状態である。また、一重項励起状態→一重項基底状態の遷移はスピン許容遷移(スピンの向きが逆向き)であるが、 三重項励起状態→一重項基底状態への遷移は、強度のスピン禁制遷移(スピンの向きが同じ)である。
- [0010] 以上のようなことから、三重項励起状態の励起子が一重項基底状態へもどろうとしても、既に同じ向きにスピンしている電子が基底状態に存在しているため、三重項励起状態にある励起子は、励起状態に長く留まってエネルギーを熱として放出しまい、結果的に発光に関与できない。
- [0011] このため一般的な有機化合物は、通常、一重項励起状態からの発光(蛍光)のみが観測され、三重項励起状態からの発光(燐光)は観測されない。しかも上記したように、一重項励起状態と三重項励起状態の励起子の生成比が1:3であることから、有機電界発光素子における発光の内部量子効率は25%が上限とされている。つまり、100個の電子を正孔と再結合させてエネルギー励起を生じさせても、理論的には、100個の電子から25個の光子しか作り出すことができないことになり、極めて生産性が低い。
- [0012] そこで近年、内部量子効率を高めるため、三重項励起状態の励起子を利用して発 光(燐光)する有機化合物が開発され始めている。
- [0013] 一方、テレビジョンやコンピューター等のフラット・ディスプレイを実用化させるためには、上記した発光効率の改善と共に、フルカラー化が必要不可欠である。特にフ

ルカラーディスプレイ用の青色としては、その色度が緑側にシフトしているため、色純 度の良好な青色発光層の開発が望まれている。

- [0014] この色純度の課題を解決するため、例えば発光層としてジスチリルアリーレン誘導体を使用し、この発光層に蛍光性のドーパント(アミン誘導体であるDSAアミン)を導入したものが開発されており、CIE1931色度座標(0.15,0.16)の青色発光が得られたことが報告されている(非特許文献2参照)。
- [0015] 非特許文献2:細川地潮, 楠本正, (監修 城戸淳二)「有機EL材料とディスプレイ」,2001, p.321

発明の開示

発明が解決しようとする課題

- [0016] 上記したように、電荷注入型の電界発光素子において、内部量子効率を高めて発 光効率を改善するため、三重項励起状態の励起子を利用して発光(燐光)する有機 化合物が開発され始めている。
- [0017] しかしながら、室温で安定に燐光を発する材料は蛍光材料と比べると非常に少なく、材料選択の自由度が狭いというのが現状である。このため、発光層として燐光材料を用いる以外に、内部量子効率を高めて発光効率の改善が期待できる新規な電荷注入型の電界発光素子の開発が望まれる。
- [0018] また上記したように、色純度の良好な青色発光層として、CIE1931色度座標(0.15,0.16)を実現したものが報告されているが、更に色純度の高い青色発光材料が実現されると、カラーフィルタを使用する必要も無くなり、より高品質のディスプレイが実現可能である。
- [0019] そこで本発明者らは、発光層として燐光材料を用いる以外に内部量子効率を高める有効な手段がないかという発想のもと鋭意研究開発に努めた結果、発光層を無機化合物のみで形成した新規な電荷注入型の電界発光素子を完成した。
- [0020] つまり、従来の有機電界発光素子の内部量子効率25%が一重項励起状態と三重項励起状態の励起子の生成比(1:3)に起因していることから、この励起子の生成比に影響されない無機化合物を発光層に用いれば、内部量子効率を向上させて発光効率を上げることが期待できる。

[0021] しかも、無機化合物で発光層を形成するようにすれば、従来から積み重ねられてきた無機電界発光素子の有用な研究結果(どの無機化合物を発光層に使用すればどのような発光特性が得られるか等)を参考にすることができ、発光材料の選択の自由度が広くなる。

#### [0022] (本発明の目的)

本発明の目的は、発光層として燐光材料を用いる以外に、内部量子効率を高めて 発光効率を改善することが期待できる新規な電荷注入型の電界発光素子を提供す ることである。

[0023] 本発明の他の目的は、色純度の良好な、特にフルカラーディスプレイ用の青色に 適した電界発光素子を提供することである。

課題を解決するための手段

- [0024] 即ち、上記目的を達成するために講じた本発明の手段は次のとおりである。
- [0025] 第1の発明にあっては、陽極から注入される正孔と陰極から注入される電子との再結合により発光する電荷注入型の電界発光素子であって、有機化合物で形成された正孔輸送層と電子輸送層の間に、無機化合物のみで形成された発光層を備えていることを特徴とする、電界発光素子である。
- [0026] 第2の発明にあっては、無機化合物は、スピン許容遷移またはスピン禁制遷移からなる発光遷移で発光するか、金属イオンの内殻遷移による発光遷移で発光する金属化合物を備えていることを特徴とする、第1の発明に係る電界発光素子である。
- [0027] 第3の発明にあっては、無機化合物は、発光性の金属化合物と、該金属化合物を 固溶することができる無機化合物を組み合わせたものであることを特徴とする、第1ま たは第2の発明に係る電界発光素子である。
- [0028] 第4の発明にあっては、無機化合物が金属ハロゲン化物であることを特徴とする、 第1,2または第3の発明に係る電界発光素子である。
- [0029] 第5の発明にあっては、無機化合物が、希土類元素のハロゲン化物と、アルカリ金属またはアルカリ土類金属のハロゲン化物を組み合わせたものであることを特徴とする、第1,2または第3の発明に係る電界発光素子である。
- [0030] 第6の発明にあっては、無機化合物が、二価のユーロピウムのハロゲン化物と、ア

ルカリ金属またはアルカリ土類金属のハロゲン化物を組み合わせたものであることを 特徴とする、第1,2または第3の発明に係る電界発光素子である。

[0031] 第7の発明にあっては、無機化合物が、臭化ユーロピウム(II)とヨウ化セシウムを組み合わせたものであることを特徴とする、第1,2または第3の発明に係る電界発光素子である。

### 発明の効果

- [0032] 本発明の効果は次の通りである。
  - (a)本発明によれば、有機化合物を発光層として用いた有機電界発光素子と相違して、有機化合物で形成された正孔輸送層と電子輸送層の間に、無機化合物のみで形成された発光層を用いることにより、内部量子効率の上限が25%とされる限界値の影響を受けない新規な電荷注入型の電界発光素子を形成することができる。これにより、内部量子効率を向上させることで、発光効率の改善が期待できる新規な電荷注入型の電界発光素子を得ることができる。
- [0033] (b)無機化合物として、発光性の金属化合物と、該金属化合物を固溶できる無機化合物を組み合わせたものを用いたものでは、発光に関わる金属イオン間の距離を離して濃度消光を抑制することができ、結果的に電界発光素子の発光効率を上げることができる。
- [0034] (c)無機化合物として金属ハロゲン化物を用いたものでは、発光層を比較的低温度で蒸着できるので、有機層を熱で傷めにくいという利点がある。
- [0035] (d)無機化合物として臭化ユーロピウム(II)とヨウ化セシウムを組み合わせたものを用いたものでは、非特許文献2に記載された発光素子の色度座標(0.15,0.16)を上回る高い色純度の青色発光素子を形成することができる。

# 図面の簡単な説明

[0036] [図1]図1は本発明の実施例1に係る電界発光素子の素子構成を示す説明図である。

[図2]図2は実施例1〜4に係る電界発光素子の発光スペクトルの特性図である。 [図3]図3は実施例1に係る電界発光素子の輝度-電流の関係を示す特性図である。 [図4]図4は実施例1及び実施例5に係る電界発光素子の発光スペクトルの特性図で ある。

[図5]図5は実施例1及び実施例5に係る電界発光素子の輝度-電流の関係を示す 特性図である。

[図6]図6は実施例1及び実施例6に係る電界発光素子の発光スペクトルの特性図である。

[図7]図7は実施例1及び実施例6に係る電界発光素子の輝度-電流の関係を示す 特性図である。

[図8]図8は実施例1及び実施例6に係る電界発光素子の輝度-電圧の関係を示す 特性図である。

#### 符号の説明

- [0037] 1 電界発光素子
  - 2 透明電極
  - 3 ガラス基板
  - 4 ホール輸送層
  - 5 発光層
  - 6 ホールブロック層
  - 7 電子輸送層
  - 8 陰極
  - 9 電極

# 発明を実施するための最良の形態

- [0038] 本発明に係る電界発光素子は、例えば次のような素子構成によって形成される。
  - (1)基板、陽極(透明電極)、無機化合物のみで形成された発光層、陰極(背面電極)を順次積層したもの、
  - (2) 基板、陽極、無機化合物のみで形成された発光層、単層又は複数層の電子輸送性を有する有機物層、陰極を順次積層したもの、
  - (3) 基板、陽極、単層又は複数層の正孔輸送性を有する有機物層、無機化合物のみで形成された発光層、陰極を順次積層したもの、
    - (4) 基板、陽極、単層又は複数層の正孔輸送性を有する有機物層、無機化合物の

みで形成された発光層、単層又は複数層の電子輸送性を有する有機物層、陰極を 順次積層したもの等である。

また、ホールブロック層(正孔阻止層)や電子注入層を有するものを使用することもできる。

- [0039] 基板としては、ガラス、プラスチック、金属薄膜等を挙げることができるが、これらに 限定するものではない。
- [0040] 陽極(透明電極)としては、インジウム錫オキシド(ITO)、酸化チタン、酸化錫等を、 真空蒸着法、スパッタリング法、ゾルゲル法により薄膜に形成したもの等を挙げること ができるが、これらに限定するものではない。
- [0041] 正孔輸送性を有する有機物層としては、ポリビニルカルバゾール(PVK)、フェニレンジアミン誘導体(例えばN,N'-ビス(3-メチルフェニル)-N,N'-ビス(フェニル)-ベンジジン(TPD等)、トリフェニルアミン誘導体、カルバゾール誘導体、フェニルスチレン誘導体等を挙げることができるが、これらに限定するものではない。
- [0042] 電子輸送性を有する有機物層としては、オキサジアゾール誘導体、トリアゾール誘導体、フェナントロリン誘導体、アルミキノリノール錯体等を挙げることができるが、これらに限定するものではない。
- [0043] 正孔輸送性を有する有機物層及び電子輸送性を有する有機物層は、真空蒸着法 やスピンコート法等により形成することができる。
- [0044] 陰極(背面電極)としては、リチウム、アルミニウム、マグネシウム、銀等を挙げること ができるが、これらに限定するものではない。
- [0045] 無機化合物のみで形成された発光層は、例えば真空蒸着法やスピンコート法等により形成することができるが、これらに限定するものではない。 なお、均質な膜が得られやすく、かつピンホールが生成しにくいなどの観点から、 真空蒸着法が好ましい。
- [0046] また無機化合物としては、発光性の金属化合物と、該金属化合物を固溶することができる無機化合物を組み合わせたものが好ましい。

発光性の金属化合物を固溶させることにより、発光に関わる金属イオン間の距離を 離して濃度消光を抑制することができ、結果的に電界発光素子の発光効率を上げる ことができる。

- [0047] 無機化合物としては、有機層を熱で傷めないように、比較的低温度で蒸着することができる金属ハロゲン化物が好ましい。
- [0048] 無機化合物としては、以下で説明する希土類元素のハロゲン化物と、アルカリ金属 またはアルカリ土類金属のハロゲン化物の他、マンガン、銅、アンチモン、白金、銀、金、水銀、モリブデン、タングステン、イリジウム、ルテニウム、コバルト等を用いた発光 性の金属化合物を挙げることができる。

なお、無機化合物は、単独で、または二種類以上組み合わせて発光層とすることができる。

[0049] ハロゲン化物としては、フッ化物、塩化物、臭化物、ヨウ化物等を挙げることができる。

更に具体的には、金属ハロゲン化物として、例えば希土類元素のハロゲン化物と、 アルカリ金属またはアルカリ土類金属のハロゲン化物を組み合わせたものを挙げることができる。

[0050] 希土類元素としては、セリウム、プラセオジム、ネオジム、サマリウム、ユーロピウム、ガドリニウム、テルビウム、ジスプロシウム、ホルミウム、エルビウム、ツリウム、イッテルビウム等を挙げることができる。

アルカリ金属としては、リチウム、ナトリウム、カリウム、ルビジウム、セシウム等を挙げることができる。

アルカリ土類金属としては、マグネシウム、カルシウム、ストロンチウム、バリウム等を 挙げることができる。

なお、アルカリ金属のハロゲン化物またはアルカリ土類金属のハロゲン化物は、単独で、または二種類以上組み合わせて発光層を形成することができる。

[0051] 例えば無機化合物として二価のユーロピウムを有する金属化合物を用いた場合、E  $u^{2+}$ の発光は、発光遷移である最低励起状態 $(4f)^6(5d)^1$ →基底状態 $(4f)^7$ のユーロピウムイオンの内殻遷移に由来している。 $Eu^{2+}$ の $(4f)^7$ 準位 (基底状態) はスピン8重項であり、 $Eu^{2+}$ の $(4f)^6(5d)^1$ 準位 (最低励起状態) はスピン8重項と6重項が混在する。このそれぞれの励起状態からの発光において、8重項励起状態→8重項基底状態への

遷移はスピン許容遷移であり、6重項励起状態→8重項基底状態への遷移はスピン 禁制遷移である。しかも、有機電界発光素子の発光層とは異なり、Eu²+はスピン許 容遷移及びスピン禁制遷移の両方から発光すると言われている。

- [0052] したがって、このEu<sup>2+</sup> を電荷注入型の電界発光素子の発光層として利用すれば、 通常、内部量子効率25%が上限とされている有機電界発光素子と比較して、その4 倍の内部量子効率100%の発光効率が期待できる。
- [0053] 本明細書にいう「スピン許容遷移またはスピン禁制遷移」には、スピン許容遷移またはスピン禁制遷移のいずれか一方を含む場合もあるし、あるいはスピン許容遷移及 びスピン禁制遷移の両方を含む場合もある。
- [0054] また無機化合物として例えばセリウムを有する金属化合物を用いた場合、セリウムイオンの励起状態は(5d)<sup>1</sup>準位、基底状態は(4f)<sup>1</sup>準位で共にスピン二重項しか存在せず、励起状態と基底状態間の遷移はスピン許容遷移のみであると言われているため、Eu<sup>2+</sup>と同様、内部量子効率100%の発光効率が期待できる。
- [0055] 更に無機化合物の中には、一重項励起状態から項間交差した三重項励起状態の 励起子が100%発光に関与するようなものも存在する。このように、その発光経路の 種類は有機化合物よりも多岐に亘っているため、発光層に好適な無機化合物を選択 すれば、内部量子効率がより高い素子の作製が期待できる。
- [0056] 無機化合物としてEuBr とCsIを組み合わせたものを用いた場合、CsIに対するEuBr ドープ濃度は好ましくは0.01~40重量%であり、更に好ましくは0.1から10重量%である。0.01重量%未満では、発光センター密度が低く、キャリアが正孔輸送層または電子輸送層で発光する可能性が高いため好ましくなく、40重量%を越えると濃度消光が強くなり、著しく輝度が低下する可能性が高いので好ましくない。
- [0057] 無機化合物として希土類元素の塩化物とアルカリ金属の塩化物を組み合わせたものを用いた場合、発光層の厚さは好ましくは0.1~20nmであり、更に好ましくは0.3~10nmである。発光層の厚さが0.1nm未満では、キャリアが正孔輸送層から電子輸送層へまたは逆の電子輸送層から正孔輸送層へ抜けて、発光層以外で再結合してしまう可能性があるため好ましくなく、20nmを越えると抵抗値が上がり電流が流れにくくなる可能性が高いので好ましくない。

- [0058] また無機化合物として臭化ユーロピウム(II)とヨウ化セシウムを組み合わせたものを 用いた場合、発光層の厚さは5nm以下が好ましい。5nmを越えると、駆動電圧が高く なくなると共に輝度が低下し、更に素子が損傷を受けやすくなるので好ましくない。
- [0059] 無機化合物として臭化ユーロピウム(II)とヨウ化セシウムを組み合わせたものを用いた場合、CIE1931色度座標でx≤0.16、y≤0.15の高純度の青色発光を得ることができる。即ち、非特許文献2に記載された発光素子の色度座標(0.15,0.16)と同等か、あるいはそれを上回る高い色純度の青色発光素子を得ることができる。
- [0060] ホールブロック層としては、例えばバソクプロイン(BCP)、トリアゾール誘導体(TAZ)、オキサジアゾール誘導体を挙げることができるが、これらに限定するものではない。
- [0061] 電子注入層としては、例えばフッ化リチウムやフッ化マグネシウムなどを挙げることができるが、これらに限定するものではない。 実施例
- [0062] 以下、本発明を実施例により説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。
- [0063] [実施例1] 図1は本発明の実施例1に係る電界発光素子の素子構成を示す説明図である。
- [0064] 希土類元素のハロゲン化物であるEuBr<sub>2</sub>(臭化ユーロピウム(II))と、アルカリ金属のハロゲン化物であるCsI(ヨウ化セシウム)を共蒸着して発光層5を成膜することにより、図1に示す電界発光素子1を作製した。
- [0065] 素子構成の詳細は、以下の通りである。 透明電極2(ITO) / ホール輸送層4(TPD)/発光層5(CsI+EuBr<sub>2</sub>) / ホールブロック層6(BCP) / 電子輸送層7(Alq<sub>2</sub>) / 陰極 8(LiF/Al)
- [0066] 即ち、ITOで構成される透明電極2(100nm)付きのガラス基板3上に、TPD(N,N'-ビス(3-メチルフェニル)-N,N'-ビス(フェニル)-ベンジジン)を真空蒸着法によって蒸着し、ホール輸送層4を形成した。真空度は $2.0\times10^{-4}$ Paであり(実施例2以降も同じ)、ホール輸送層4の膜厚は55nmである。
- [0067] その上に、発光層5として、 $EuBr_2$ とCsIを共蒸着して成膜した。 $EuBr_2$ はCsIに対し

て1重量%とし、発光層5の膜厚は2nmとした。蒸着速度は、CsIが0.2ng/cm<sup>2</sup>·sec、臭化ユーロピウムが0.002ng/cm<sup>2</sup>·secとした。

- [0068] 更にその上に、BCP(バクソプロイン)を用いて蒸着を行い、厚さ25nmのホールブロック層6を形成し、更に、Alq (トリス(8-ヒドロキシキノリン)アルミニウム)を用いて蒸着を行い、膜厚35nmの電子輸送層7を形成した。
- [0069] 更に電子輸送層7の上に、陰極としてLiF-Al電極を100.7nm (LiF 0.7nm、Al 100nm )蒸着し、陰極8を得た。図1で符号9は電極を示している。
- [0070] [実施例2~4]

アルカリ金属のハロゲン化物として、RbI(ヨウ化ルビジウム)、KI(ヨウ化カリウム)、CsBr(臭化セシウム)をそれぞれ用いる以外は、上記した実施例1と同様に発光層を成膜して電界発光素子を作製した。RbIを用いたものを実施例2、KIを用いたものを実施例3、CsBr(臭化セシウム)を用いたものを実施例4とした。

- [0071] (実施例1〜4の発光スペクトルの測定) 実施例1〜4に係る電界発光素子の発光スペクトルを図2に示す。 なお、発光スペクトルは、マルチチャンネル検出器(浜松ホトニクス PMA-11)で測定した。
- [0072] 図2に示すように、各実施例において、 $Eu^{2+}$ の最低励起状態 $(4f)^{6}(5d)^{1}$ →基底状態  $(4f)^{7}$ に由来する発光が観測された。
- [0073] また、アルカリ金属のハロゲン化物(ホスト材料)としてCsIを用いた実施例1では、 青色を示す波長域である発光ピーク466nm、半値幅67nmのシャープな発光ピークが 得られ、CIE1931色度座標(0.15,0.11)が得られた。これは、非特許文献2記載で報 告されている青色発光材料のCIE1931色度座標(0.15,0.16)を上回る高純度の青色 発光である。
- [0074] CsIを用いた場合に高い色純度が実現できた理由は明らかではないが、CsIの陽イオン(Cs<sup>†</sup>)と陰イオン(I<sup>\*</sup>)が共に大きなイオン半径を持つため、CsI結晶の6配位空間にEuBr<sub>g</sub>が固溶されて、Eu<sup>2+</sup>の周囲の歪みが少なくなったためであると推察される。
- [0075] (実施例1の発光輝度の測定) 実施例1に係る電界発光素子に電圧13Vを印加し、その発光輝度を輝度計(ミノル

タ LS-110)で測定したところ、その輝度は $25cd/m^2$ であった。図3にその輝度-電流の関係を示す特性図を示す。

### [0076] [実施例5]

CsIに対する $EuBr_2$ のドープ濃度を変えて発光層を成膜し、その素子の発光スペクトル及び発光輝度を測定した。

詳しくは、 $EuBr_2$ のドープ濃度をCsIに対して5重量%とした以外は、上記した実施例1と同様に電界発光素子を作製し、これを実施例5とした。

### [0077] (発光スペクトルについて)

実施例5に係る電界発光素子の発光スペクトルを、実施例1と共に図4に示す。実施例5では、 $EuBr_2$ のドープ濃度を実施例1の5倍である5重量%としてもその発光スペクトルはほぼ同じであり、CIE1931色度座標(0.16,0.10)が得られた。

### [0078] (発光輝度について)

実施例5に係る電界発光素子に電圧15Vを印加し、その発光輝度を輝度計(ミノルタ LS-110)で測定したところ、その輝度は15cd/ $m^2$ であった。図5にその輝度-電流の関係を示す特性図を示す。なお、図5には、実施例1(EuBr $_2$ のドープ濃度がCsIに対して1重量%)に係る電界発光素子の輝度-電流の関係についても併せて示している。

[0079] 図5に示すように、 $EuBr_2$ のドープ濃度を5倍にした実施例5(5重量%)よりも、実施例1(1重量%)の方が電流当たりの輝度が約2.5倍と高い。よって、 $EuBr_2$ のドープ 濃度は1重量%程度が良いと考えられる。

#### [0080] [実施例6]

発光層の膜厚を変えて発光層を成膜し、その素子の発光スペクトル及び発光輝度 を測定した。

詳しくは、発光層の膜厚を5nmにした以外は、上記した実施例1と同様に電界発光素子を作製し、これを実施例6とした。

# [0081] (発光スペクトルついて)

実施例6に係る電界発光素子の発光スペクトルを、実施例1と共に図6に示す。図6に示すように、発光層の膜厚を5nmにした実施例6では、その裾の発光が減少し、

CIE1931色度座標(0.16,0.09)の高純度の青色発光が得られた。これは、発光層を厚くしたことにより、結晶が成長し、欠陥が減少したためと考えられる。

#### [0082] (発光輝度について)

実施例6に係る電界発光素子に電圧15Vを印加し、その発光輝度を輝度計(ミノルタ LS-110)で測定したところ、その輝度は5.5cd/m<sup>2</sup>であった。図7にその輝度-電流の関係を示す。なお、図7には実施例1に係る電界発光素子(膜厚を2nm)の輝度-電流の関係についても併せて示している。

更に図8に、実施例1及び実施例6に係る電界発光素子の輝度-電圧の関係を示す特性図を示す。

- [0083] 図7に示すように、発光層を5nmまで厚くした実施例6では、電流当たりの輝度が低下した。最高輝度についても実施例6では5cd/m<sup>2</sup>程度であった。この原因としては、発光層を厚くしたことにより、駆動電圧が上がってしまったことに起因すると考えられる。
- [0084] なお、本明細書で使用している用語と表現はあくまで説明上のものであって、限定的なものではなく、上記用語、表現と等価の用語、表現を除外するものではない。 産業上の利用可能性
- [0085] 以上のように、本発明によれば、有機化合物を発光層として用いた有機電界発光素子と相違して、有機化合物で形成された正孔輸送層と電子輸送層の間に、無機化合物のみで形成された発光層を用いることにより、内部量子効率の上限が25%とされる限界値の影響を受けない新規な電荷注入型の電界発光素子を形成することができる。これにより、内部量子効率を向上させることで、発光効率の改善が期待できる新規な電荷注入型の電界発光素子を得ることができる。
- [0086] 無機化合物として、発光性の金属化合物と、該金属化合物を固溶できる無機化合物を組み合わせたものを用いたものでは、発光に関わる金属イオン間の距離を離して濃度消光を抑制することができ、結果的に電界発光素子の発光効率を上げることができる。
- [0087] 無機化合物として金属ハロゲン化物を用いたものでは、発光層を比較的低温度で蒸着できるので、有機層を熱で傷めにくいという利点がある。

[0088] 無機化合物として臭化ユーロピウム(II)とヨウ化セシウムを組み合わせたものを用いたものでは、非特許文献2に記載された発光素子の色度座標(0.15,0.16)を上回る高い色純度の青色発光素子を形成することができる。

### 請求の範囲

[1] 陽極から注入される正孔と陰極から注入される電子との再結合により発光する電荷 注入型の電界発光素子であって、

有機化合物で形成された正孔輸送層と電子輸送層の間に、無機化合物のみで形成された発光層を備えていることを特徴とする、

電界発光素子。

[2] 無機化合物は、スピン許容遷移またはスピン禁制遷移からなる発光遷移で発光するか、金属イオンの内殻遷移による発光遷移で発光する金属化合物を備えていることを特徴とする、

請求項1記載の電界発光素子。

[3] 無機化合物は、発光性の金属化合物と、該金属化合物を固溶することができる無機化合物を組み合わせたものであることを特徴とする、

請求項1または2記載の電界発光素子。

- [4] 無機化合物が金属ハロゲン化物であることを特徴とする、 請求項1,2または3記載の電界発光素子。
- [5] 無機化合物が、希土類元素のハロゲン化物と、アルカリ金属またはアルカリ土類金属のハロゲン化物を組み合わせたものであることを特徴とする、

請求項1,2または3記載の電界発光素子。

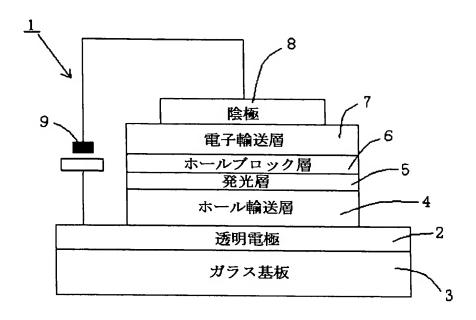
[6] 無機化合物が、二価のユーロピウムのハロゲン化物と、アルカリ金属またはアルカリ 土類金属のハロゲン化物を組み合わせたものであることを特徴とする、

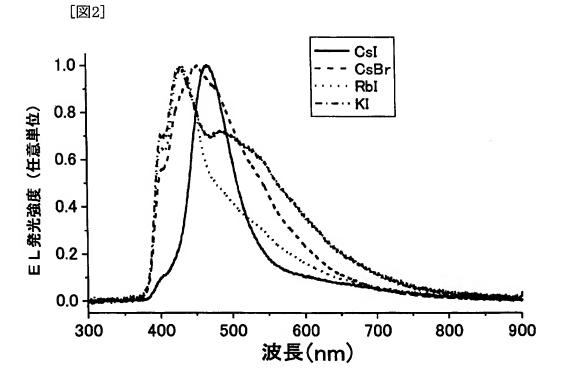
請求項1,2または3記載の電界発光素子。

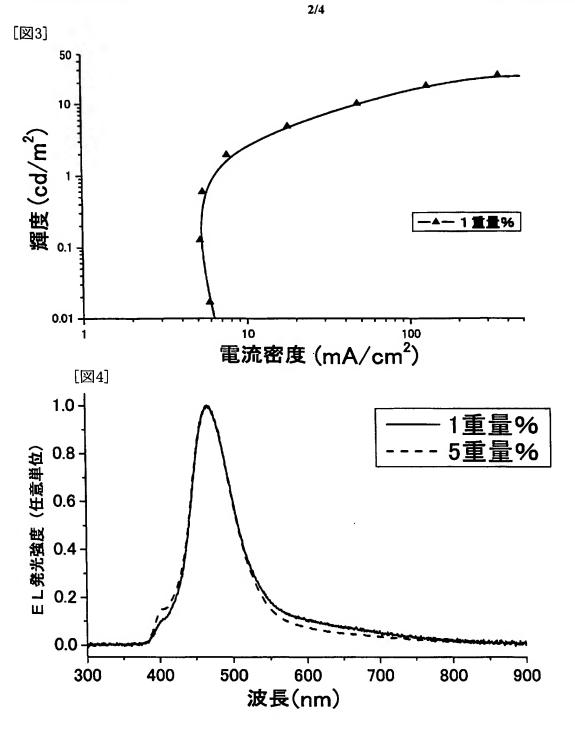
[7] 無機化合物が、臭化ユーロピウム(II)とヨウ化セシウムを組み合わせたものであることを特徴とする、

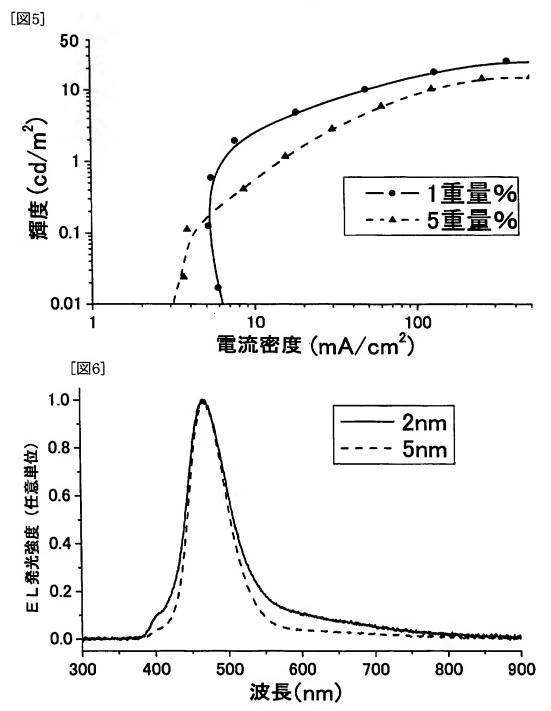
請求項1,2または3記載の電界発光素子。

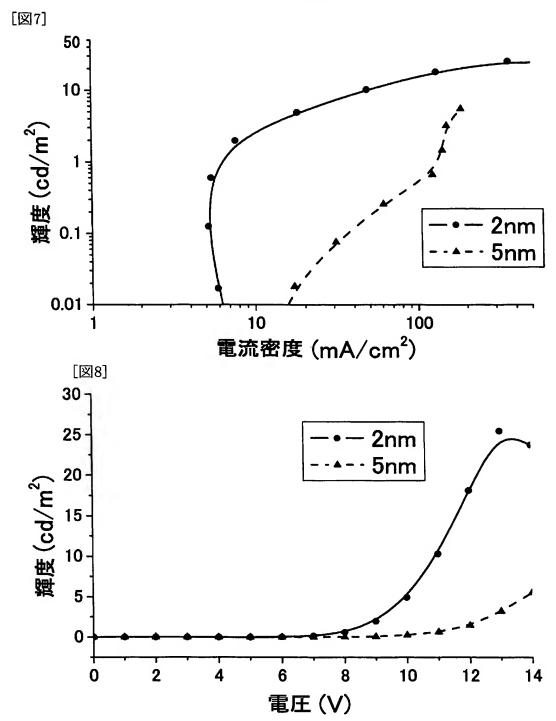
[図1]











# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

			PCT/JP2(	004/008799
A. CLASSIFIC	ATION OF SUBJECT MATTER H05B33/14			
According to Inte	rnational Patent Classification (IPC) or to both national	classification and IDC		
B. FIELDS SEA		classification and IPC		
Minimum docum	entation searched (classification system followed by class	sification symbols)		
Int.Cl'	но5в33/00-33/28			
Documentation s	earched other than minimum documentation to the exten	t that such documents are i	ncluded in the	fields searched
Kokai Ji	tsuyo Shinan Koho 1971—2004 Tor	suyo Shinan Torok oku Jitsuyo Shina	n Koho	1996–2004 1994–2004
Electronic data b	ase consulted during the international search (name of dates CST)	ta base and, where practica	able, search ter	ms used)
C. DOCUMEN	TS CONSIDERED TO BE RELEVANT			
Category*	Citation of document, with indication, where app	ropriate, of the relevant pa	ssages	Relevant to claim No.
· Y	JP 2001-43977 A (TDK Corp.), 16 February, 2001 (16.02.01), Par. Nos. [0013] to [0014], [0 & WO 2000/74444 A1 & US & EP 1115271 A1	0054] to [0057] 6180963 B1		1-7
Y	JP 2000-223264 A (Pioneer Ele 11 August, 2000 (11.08.00), Fig. 1 & US 2003/0164677 A1	ectronic Corp.)	,	1-7
Y	JP 2003-59665 A (Kyushu Elect Daiden Co., Ltd.), 28 February, 2003 (28.02.03), Par. Nos. [0100] to [0109] (Family: none)	cric Power Co.,	Inc.,	3-7
4.	ocuments are listed in the continuation of Box C.	See patent family a		
"A" document d	igones of cited documents; lefining the general state of the art which is not considered ticular relevance	date and not in conflic	t with the applica	mational filing date or priority ation but cited to understand
"E" earlier appli	ication or patent but published on or after the international	the principle or theory "X" document of particular	r relevance: the o	laimed invention cannot be
filing date "L" document v	which may throw doubts on priority claim(s) or which is	considered novel or o step when the docume	cannot be consider t is taken alone	dered to involve an inventive
special reas	ablish the publication date of another citation or other on (as specified)	considered to involv	e an inventive	laimed invention cannot be step when the document is
"P" document p	eferring to an oral disclosure, use, exhibition or other means oublished prior to the international filing date but later than date claimed	combined with one or being obvious to a per document member of	son skilled in the	
Date of the actual 21 Sep	al completion of the international search tember, 2004 (21.09.04)	Date of mailing of the int	ternational sear	ch report 12.10,04)
	ng address of the ISA/ se Patent Office	Authorized officer		
Facsimile No. Form PCT/ISA/2	10 (second sheet) (January 2004)	Telephone No.	·	·
	\ one one-of (saiding 2007)			

T ( @ =	はいかの	9	
I W CORE SECTION		J. S. J. J. Barrell	
A CHANGE			

国際調査報告	国際出願番号 PCT/JP20	04/008799
A. 発明の属する分野の分類(国際特許分類 (IPC))		
Int. Cl <sup>7</sup> H05B33/14		į
B. 調査を行った分野		
調査を行った最小限資料(国際特許分類(IPC))		-
Int. Cl <sup>7</sup> H05B33/00-33/28		
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの		
日本国実用新案公報 1922-1996年 日本国公開実用新案公報 1971-2004年		
日本国実用新案登録公報 1996-2004年 日本国登録実用新案公報 1994-2004年		
国際調査で使用した電子データベース(データベースの名称、	調査に使用した用語)	
JOIS (JICST)		
C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー* 引用文献名 及び一部の筒所が関連すると	別用文献の	
Y JP 2001-43977 A		請求の範囲の番号   1-7
(ティーディーケイ株式会社), 20	01. 02. 16 ,	
[0013] - [0014], [00 &WO 2000/74444 A1		
&US 6180963 B1		
&EP 1115271 A1		
区 C欄の続きにも文献が列挙されている。	□ パテントファミリーに関する5	別紙を参照。
* 引用文献のカテゴリー 「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示す	の日の後に公表された文献	
, ቴの	「T」国際出願日又は優先日後に公表 出願と矛盾するものではなく、	された文献であって   発明の原理又は理論
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日 以後に公表されたもの	の理解のために引用するもの 「X」特に関連のある文献であって、	当該文献のみで怒田
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行 日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する	の新規性又は進歩性がないと考	えられるもの・
文献(理由を付す)	「Y」特に関連のある文献であって、 上の文献との、当業者にとって	自明である組合せに
「O」ロ頭による開示、使用、展示等に言及する文献 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願	よって進歩性がないと考えられ 「&」同一パテントファミリー文献	るもの
国際調査を完了した日 21.09.2004	国際調査報告の発送日 12.10.2	2004
国際調査機関の名称及びあて先	特許庁審査官(権限のある職員)	2V 3208
日本国特許庁 (ISA/JP) 郵便番号100-8915	山村浩	
東京都千代田区殿が関三丁目4番3号	電話番号 03-3581-1101	内線 3271
塩料サウエノエス 4 イスコス 4 サスス・カー・		

C(続き).	関連すると認められる文献	· · · · · · · · · · · · · · · · · · ·
引用文献の カテゴリー*		関連する 請求の範囲の番号
Y	JP 2000-223264 A (パイオニア株式会社) 2000.08.11, 【図1】 &US 2003/0164677 A1	1-7
<b>Y</b>	JP 2003-59665 A (九州電力株式会社、大電株式会社) 2003.02.28 ,【0100】-【0109】 (ファミリー無し)	3-7
•		
		a c